ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

PHOSPHORPENTACHLORID

AUF

BENZOYLDIPHENYLAMIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HERBERT SCHAARE

AUS KLEIN ELBE (HANNOVER).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Seinem lieben Vater

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0199

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Alle diesbezüglichen Versuche hier zu citiren würde zu weit führen, desshalb erwähne ich nur, dass die meisten Chemiker dem Phosphorpentachlorid dieselbe Wirkung zuschrieben, wie dem Phosphorsäureanhydrid, dass also Phosphorpentachlorid nur als wasserentziehendes Mittel wirkt. Dieser Ansicht trat zuerst Gerhard[1]) entgegen, welcher nachzuweisen suchte, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide das Sauerstoffatom der Säurereste zuerst durch Chlor ersetzt würde, bevor sich durch weitere Zersetzung die Nitrile bei den gewöhnlichen oder Basen bei den substituirten Amiden bildeten. Seine Auffassung über diesen Vorgang sucht Gerhard am Benzamid deutlich zu machen, das mit Phosphorpentachlorid in folgender Weise Chlorzwischenprodukte bilden soll:

$$C_6H_5CONH_2 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2NH_2 + POCl_3.$$
$$C_6H_5CCl_2NH_2 = C_6H_5CClNH + HCl.$$
$$C_6H_5CClNH = C_6H_5CN + HCl.$$

Ganz dieselbe Umsetzungsart (natürlich nur die erste Phase) soll bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf monosubstituirte Amide einbasischer Säuren erfolgen.

---

[1]) Lieb. Ann. 108, 217.

Experimentelle Belege hat Gerhard für seine Angaben nicht, weil es ihm nicht möglich war, die Reaktionszwischenprodukte in analysirbarem Zustande darzustellen.

Wallach,[1]) der später die Versuche von Gerhard wieder aufnahm, hat erst mit Sicherheit die von Letzterem angenommene Reaktion nachgewiesen. Bei der Wechselwirkung von Phosphorpentachlorid und gewöhnlichen Säureamiden erhielt Wallach chlorhaltige Produkte, die zu analysiren ihm zum Theil nicht gelungen ist, weil die Reindarstellung — nach Wallach war die Verunreinigung durch Phosphorzwischenprodukte bedingt — mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft ist; zum Theil aber war es möglich Chlorbestimmungen zu machen, in denen der Chlorgehalt freilich nie ganz genau stimmen konnte, weil geringere oder grössere Zersetzung des Körpers unvermeidlich war. Die Hauptsache aber, dass bei der Reaction zuerst ein chlorreicherer Körper entsteht, welcher sehr leicht in einen chlorärmeren übergeht, konnte nach Wallach's Arbeiten keinem Zweifel mehr unterliegen.

Dafür, dass bei den monosubstituirten Amiden einbasischer Säuren die Umsetzung in demselben Sinn stattfindet wie bei den Amiden, wurde von Wallach und M. Hoffmann[2]) der sichere Nachweis geführt, während phosphorhaltige Zwischenprodukte (wie sie bei den gewöhnlichen Säureamiden auftreten sollen) sich nicht zu bilden scheinen. Als Versuchsmaterial wurde Benzanilid, Acetanilid und Acetäthylamid angewandt. Diese drei Körper sind sehr glücklich gewählt, weil im Benzanilid sowohl der Säure- wie der Kohlenwasserstoffrest der aromatischen Reihe angehören, während im Acetanilid nur

[1]) Lieb. Ann. 184, 1.
[2]) Lieb. Ann. 184, 79.

das Kohlenwasserstoffradikal der aromatischen Reihe angehört und die Säure aus der Reihe der Fettsäuren genommen ist; im Acetäthylamid dagegen ist nicht nur das Kohlenwasserstoffradikal, sondern auch die Säure der Fettreihe entlehnt.

Um die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid kennen zu lernen, wurden gleiche Moleküle in einem Kolben zusammengeschüttelt: Selbst bei längerem Schütteln oder mehrtägigem Stehen der Masse tritt keine Veränderung ein, sobald man aber gelinde erwärmt, findet eine lebhafte Reaktion statt, bei der sich die Masse verflüssigt; diese schwach gelb gefärbte Flüssigkeit setzt beim langsamen Erkalten farblose Krystalle ab. Das Auftreten von Phosphoroxychlorid und eine starke Salzsäureentwicklung liessen schon darauf schliessen, dass die Reaktion in der erwarteten Weise verlaufen war, nämlich dass sich Benzanilidimidchlorid gebildet habe nach folgendem Schema:

$$C_6H_5CONHC_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2NHC_6H_5 + POCl_3.$$

$$C_6H_5CCl_2NHC_6H_5 = C_6H_5CClNC_6H_5 + HCl.$$

Die Analyse bestätigte diese Annahme vollständig, so dass man an der Existenz dieses Körpers und seiner Entstehung nach obiger Gleichung nicht mehr zweifeln darf.

Das Chlorid zeigt eine relativ grosse Beständigkeit. Beim längeren Liegen an der Luft werden die hellen durchsichtigen Krystalle matt und undurchsichtig und verwandeln sich allmählig in Benzanilid. Mit Wasser und Alkohol wird die Rückbildung von Benzanilid aus dem Chlorid beschleunigt, eine Reaktion, die allen Imidchloriden eigenthümlich ist.

Weniger beständig als das Benzanilidimidchlorid zeigte sich ein Chlorid, welches Wallach und M. Hoffmann[1]), zu gleicher Zeit auch Lippmann[2]), bei der

[1]) Annalen d. Chem. 184, 86.

[2]) Berliner Berichte. 7, 541.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid erhielten. Die Reaktion trat schon beim Umschütteln beider Substanzen unter beträchtlicher Temperaturerhöhung ein und ergab unter Salzsäureentwicklung und Bildung von Phosphoroxychlorid eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten schöne Krystallnadeln ausschieden. Eine Analyse dieser äusserst unbeständigen Krystalle war nicht möglich, weil blosse Berührung mit der Luft schon Zersetzung unter Salzsäureabspaltung bewirkte, aber man darf auch hier mit Sicherheit annehmen, dass sich zuerst das Acetanilidamidchlorid gebildet hat, aus dem dann durch Salzsäureabspaltung das Acetanilidimidchlorid entstand. Für die Entstehung des Imidchlorid's sprechen die Resultate der Chlorbestimmungen, die von Wallach und M. Hoffmann unter besonderen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden. Dieses Acetanilidimidchlorid ist ebenfalls noch sehr unbeständig; es raucht an der Luft und verliert bedeutend an Chlorgehalt. Mit Wasser zusammengebracht scheiden sich unter heftiger Reaktion bald erstarrende Oeltröpfchen ab, die sich, wie zu erwarten stand, als Acetanilid erwiesen.

Als dritten Versuch führt Wallach[1]) die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetäthylamid an. Die Reaktion war so heftig schon bei gewöhnlicher Temperatur, dass das Acetäthylamid tropfenweise unter starker Abkühlung zu der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid hinzugefügt werden musste. Unter Entwicklung von viel Salzsäure und Phosphoroxychlorid bildet sich eine fast farblose Flüssigkeit, wenn zu starke Temperaturerhöhung vermieden wird. Nachdem man durch Destillation das Phosphoroxychlorid entfernt hat, restirt ein braunrother, in Wasser leicht löslicher Syrup, der auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Von dieser

[1]) Annalen d. Chemie, 184, 108.

Masse wurde ein Platindoppelsalz dargestellt, aus dessen Analyse deutlich hervorging, dass eine chlorhaltige Base entstanden war nach folgendem Vorgange:

$$CH_3CONHC_2H_5 + PCl_5 = CH_3CCl_2NHC_2H_5 + POCl_3.$$
$$CH_3CCl_2NHC_2H_5 = CH_3CClNC_2H_5 + HCl.$$
$$2\,CH_3CClNC_2H_5 = C_8H_{15}ClN_2,\,HCl.$$

Es verläuft also auch in diesem Falle die Reaktion genau wie bei Benzanilid und Acetanilid, nur ist es wegen deren grossen Löslichkeit in Phosphoroxychlorid nicht gelungen, die angedeuteten Chlorzwischenprodukte zu isoliren, und ebenso wenig war es möglich, die freie Base $C_8H_{15}ClN_2$ im reinen Zustande darzustellen.

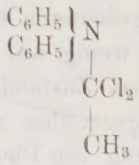
Diesen Versuchen gegenüber musste es interessant erscheinen, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf solche Amide einbasischer Säuren kennen zu lernen, in denen **beide Amidwasserstoffatome** durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind. In dieser Richtung wurden schon vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Claus Untersuchungen unternommen, und zwar stellte Michel[1]) die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin fest, während mir die angenehme Aufgabe zu Theil wurde, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin klar zu legen.

Dass die Reaktion bei beiden Körpern sich anders gestalten würde, als bei den monosubstituirten Säureamiden, war anzunehmen, da in ihnen ja **beide** Wasserstoffatome des Amid's durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzt sind. Immerhin aber musste man auch hier voraussetzen, dass als **erstes** Produkt ein Dichlorid entstehen würde, in welchen zwei Chloratome an Stelle des Sauerstoffatomes ständen.

Michel erhielt als Produkt der Einwirkung von

[1]) Berl. Ber., 14, 2365.

Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin in geringer Menge ein chlorhaltiges, sehr unbeständiges Oel, welches weder krystallisirt noch in reinem Zustande erhalten werden konnte, weil es sich in Folge seiner Unbeständigkeit fortwährend zersetzte: Es differirten deshalb die Chlor- und Kohlenstoffbestimmungen ganz bedeutend. Die Folgerung konnte man trotz der Verschiedenheit der Chlorbestimmungen machen, dass, wenn das Dichlorid von der Formel:

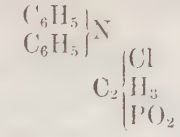


primär entstanden sei, dieser unbeständige Körper in einen ebenfalls unbeständigen, aber bedeutend chlorärmeren Körper übergegangen sei. Als alle Versuche, das Dichlorid zu fassen, scheiterten, suchte Michel die Chloratome durch die Amidogruppe zu ersetzen, um so einen festen, gut analysirbaren Körper zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das chlorhaltige Oel mit starkem alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschlossen. Es bildeten sich, ohne dass erwärmt worden war, in geringer Menge kleine Krystalle, deren Stickstoffbestimmungen durchaus nicht den Stickstoffgehalt eines Diamid's gaben. Michel lieferte somit keinen sicheren Nachweis, dass die Bildung eines Dichlorid's, wie man erwarten musste, stattgefunden hatte.

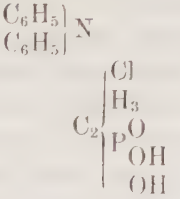
Als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin erhielt Michel einen chlor- und phosphorhaltigen organischen Körper, der beim Kochen mit Kalilauge keine Phosphorsäure abspalten liess. Man konnte also mit Sicherheit annehmen, dass man keinen Phosphorsäureäther vor sich hatte, sondern eine Verbindung, in welcher der Phosphor als direkt

am Kohlenstoff gebunden zu betrachten ist. Dieser Körper, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten wurde, zeichnete sich durch grosse Beständigkeit aus im Gegensatz zu phosphorhaltigen Produkten, wie sie sonst wohl schon oft bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die verschiedenartigsten organischen Verbindungen erhalten wurden.

Aus den Resultaten der Analysen haben Claus und Michel die nachstehende Formel für den erhaltenen Phosphorkörper:



abgeleitet und ihn also als eine den Nitro-Verbindungen entsprechende Phospho-Verbindung definirt, welche aber durch Aufnahme von Wasser leicht in die zweibasische Phosphonsäure:



übergeht.

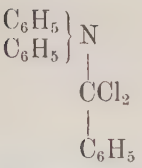
Analoge Verbindungen wie aus dem Acetyldiphenylamin erwartete ich auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin zu erhalten, und mein Streben war zuerst hauptsächlich darauf gerichtet, einen analogen phosphorhaltigen Körper zu erhalten, um über die Constitution dieser bis jetzt ganz unbekannten Verbindungen nähere Aufklärung zu geben. Ich sah gar bald ein, dass sich der gesuchte Körper beim Benzoyldiphenylamin nicht so leicht bildet, wie beim

Acetyldiphenylamin. Da beim Erhitzen auf dem Wasserbade die Reaktion der gut gemengten Masse nur äusserst langsam von Statten geht, setzte ich diesen Versuch im Anfange ganz bei Seite und verfolgte das Verhalten des Gemenges bei höherer Temperatur im Oelbade. Gleichzeitig machte ich Versuche durch Einschliessen und Erhitzen in Röhren zum gewünschten Ziele zu kommen. Ein phosphorhaltiger Körper war nicht zu finden, obwohl die Einwirkung in beiden Fällen bei einer Temperatur von 120 bis 180° C. und mit den verschiedensten Mengen — $^1/_2$ bis 5 Moleküle — Phosphorpentachlorid studirt wurde.

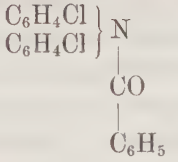
Da alle Versuche, eine Verbindung mit den Eigenschaften einer Phosphonsäure zu erhalten, nicht den gewünschten Erfolg hatten, kehrte ich zum Erhitzen auf dem Wasserbade zurück, weil geringere Hitze für die Entstehung des neuen Körpers günstig sein konnte. Auch hier erzielte ich jedoch nur **negative** Resultate. Nach unseren heutigen Erfahrungen ist dieses im Ganzen leicht verständlich, es hat seinen Grund zunächst darin, dass in dem Benzoyldiphenylamin weder Wasserstoffatome von der Amidgruppe noch solche von fetten Resten vorhanden sind, wie das beim Acetyldiphenylamin der Fall ist; da also keine Abspaltung von Salzsäure erfolgt, so entsteht auch kein der Addition von Phosphoroxychlorid fähiger Körper, welcher, wie Herr Prof. Claus früher ausgesprochen hat, die Möglichkeit der Entstehung einer solchen Phosphonsäure bedingt.

Dahingegen erhielt ich bei Anwendung von 5 Molekülen Phosphorpentachlorid einen, wie es den Anschein hatte, einheitlichen, in schönen Nadeln krystallisirenden Körper, der Chlor enthält und sehr beständig ist.

Dieser Körper, den ich im Anfange für das Dichlorid



hielt und wohl auch halten musste, weil nach den bisherigen Erfahrungen Phosphorpentachlorid bei der Einwirkung auf sauerstoffhaltige Verbindungen immer zunächst den Sauerstoff durch Chlor ersetzend reagirt, stellte sich bei näherer Untersuchung als nach folgendem Schema zusammengesetzt:



heraus.

Darstellung und Eigenschaften des Benzoyldiphenylamin's.

Das Benzoyldiphenylamin wurde zuerst von Hofmann[1]) dargestellt. Dieser theilt über dasselbe Folgendes mit:

„Beim Erwärmen von Diphenylamin mit Benzoylchlorid entsteht ein dickes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Mit Wasser und Alkali gewaschen und aus siedendem Alkohol, in dem sie schwer löslich, wird die neue Verbindung in schönen Krystallnadeln erhalten."

„Mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen, verwandelt sich der Körper in der Kälte in eine gut krystallisirende lichtgelbe Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4(NO_2) \end{matrix}\right\} N \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5,$$

welche sich mit scharlachrother Farbe in alkoholischem Natron löst und dabei in Benzoësäure und prachtvolle gelbrothe Nadeln eines neutralen Körpers:

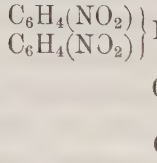
$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

zerfällt."

---

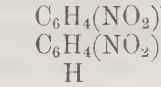
[1]) Annalen d. Chemie. 132, 166.

„Wendet man statt der gewöhnlichen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure an, so fällt auf Zusatz von Wasser eine etwas tiefer gelb gefärbte krystallinische Substanz, wahrscheinlich



„In alkoholischem Kali löst sich dieser Körper mit der prachtvollsten, carmoisinrothen Farbe auf und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelbes, krystallinisches Pulver, während benzoësaures Kali in Lösung bleibt."

„Das gelbe Pulver liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol rothgelbe Nadeln mit metallisch blauem Reflex. Ihre Zusammensetzung:



ist durch die Analyse festgestellt."

Von Bernthsens[1]) Mittheilung über Benzoyldiphenylamin erwähne ich Folgendes:

„Ein Gemisch von Benzoylchlorid und Diphenylamin verflüssigt sich bei gelindem Erwärmen und erstarrt kurze Zeit darauf völlig. Die zur Vollendung der Reaktion durch Erhitzen wieder verflüssigte Masse wurde nach dem Erkalten zerrieben und durch Behandeln mit Alkohol und Aether vom Diphenylamin befreit; der gelblich weisse Rückstand gab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein weisse, unregelmässig durcheinander gewürfelte Nadeln oder Prismen von $1^1/_2$ Centimeter Länge, die bei $176^1/_2$—177^0 C. schmelzen. In Aether und Alko-

[1]) Annalen d. Chemie. 192, 14.

hol, sowie in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Alkohol löslich."

„Mit Schwefelsäure und Salpetersäure tritt die Diphenylaminreaktion auch bei gelindem Erwärmen nicht ein. Beim Erhitzen mit Natronkalk zersetzt es sich nur theilweise unter Bildung von Ammoniak."

Von Bernthsen wurde das Benzoyldiphenylamin auch zur krystallographischen Bestimmung gebracht.

Gestützt auf obige Angaben wurde auch von mir das Benzoyldiphenylamin aus Benzoylchlorid und Diphenylamin, das seinen Schmelzpunkt bei 54° C. hatte, dargestellt. Ein geringer Ueberschuss von Benzoylchlorid wurde mit Diphenylamin in einem Kölbchen zusammengebracht, und da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfindet, auf dem Wasserbade unter aufrecht stehendem Kühler erhitzt, damit das Benzoylchlorid vor Wasserdämpfen geschützt war. Die Reaktion trat bald ein und war im Verlauf einer Stunde vollständig beendigt. Während der Reaktion, die sehr ruhig vor sich ging, entwichen reichlich Salzsäuredämpfe. Das Gemisch von festem Diphenylamin und flüssigem Benzoylchlorid war, nachdem sich zuerst eine Flüssigkeit gebildet hatte, schon während des Erhitzens — nach der Angabe von Hofmann erst beim Erkalten — zu einer festen krystallinischen Masse von grünlich weissem Aussehen erstarrt, die mit Wasser gut ausgekocht wurde, um das überschüssige Benzoylchlorid als Benzoësäure zu entfernen.

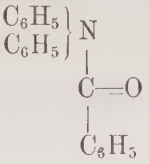
Als Lösungsmittel bewährten sich Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man grosse farblose Nadeln, die ihren Schmelzpunkt zwischen 179—180° C. (uncorr.) unverändert beibehalten. Reine Krystalle erzielt man am zweckmässigsten, wenn man zu der heissen, alkoholischen Lösung Wasser hinzufügt und dann erkalten lässt.

Eine Analyse, die von den so erhaltenen Krystallen gemacht wurde, bestätigt, dass der vorliegende Körper reines Benzoyldiphenylamin ist.

0,2307 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale:

0,7047 Grm. CO_2 entsprechend 83,31% C.
0,1120 „ H_2O „ 5,37% H.

Für die Formel:



	berechnen sich:			Gefunden:
C_{19}	= 228	= 83,51%	C.	83,31% C.
H_{15}	= 15	= 5,49%	H.	5,37% H.
N	= 14	= 5,13%	N.	—
O	= 16	= 5,86%	O.	—
	273	100,00		

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin.

Versuch I.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Phosphorpentachlorid unter keinen Umständen auf Benzoyldiphenylamin ein.

Versuch II.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade findet eine äusserst langsame Einwirkung statt. Aus diesem Grunde sah ich zuerst davon ab, die Reaktion der beiden Körper beim Erhitzen auf dem Wasserbade einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Erst später, nachdem alle Versuche, einen phosphorhaltigen Körper darzustellen, gescheitert waren, kehrte ich zu dieser langwierigen Reaktion zurück.

Das gut gemengte Gemisch von einem Molekül Benzoyldiphenylamin und einem resp. zwei und fünf Molekülen Phosphorpentachlorid wurde in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt und vor der Berührung mit Feuchtigkeit durch eine aufrecht in den Kolben eingesetzte Glasröhre möglichst geschützt. Eine äusserst schwache Entwicklung von Salzsäure wurde beobachtet. Selbst während lange anhaltenden Erhitzens verflüssigt sich nur ein sehr geringer Theil des Gemenges. Ich glaubte durch andauerndes Erhitzen die ganze Menge umsetzen zu können, als sich aber nach vier Wochen erst ein kleiner Theil verflüssigt hatte, unterbrach ich

den Versuch, goss die rothbraune Flüssigkeit von dem festen Rückstande ab und nahm sie in Chloroform auf. Die Chloroformlösung wurde dann so lange mit Wasser durchgeschüttelt, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirte. Eine schwache Gelbfärbung des Wassers liess darauf schliessen, dass dasselbe der Chloroformlösung einen Theil der rothbraunen Flüssigkeit entzogen habe. Wie weit diese Annahme recht war, bewies der Umstand, dass, nachdem das Wasser fast eingedampft war, sich bei einigen Versuchen fast gar keine Krystalle absetzten, während andere Versuche wohl Krystalle lieferten, aber in so minimaler Menge, dass nicht einmal an eine Reinigung, noch viel weniger an eine Untersuchung derselben zu denken war.

Der feste Rückstand bestand aus unverändertem Benzoyldiphenylamin.

Auch bei allen nachfolgenden Versuchen ist es mir nie gelungen, ausser unverändertem Benzoyldiphenylamin in erwähnenswerther Menge einen andern Körper als Reactionsproduct zu erhalten, so dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass trotz wochenlangem Erhitzen des Gemisches auf Wasserbadtemperatur keine andere Umsetzung erfolgt, als die von geringen Mengen Feuchtigkeit (die man eben nicht vollständig abhalten kann) mit Phosphorpentachlorid bewirkte, und dass nur hierauf die schwache Entwicklung von salzsaurem Gas zurückzuführen ist.

Versuch III.

Beim Erwärmen im Oelbade findet bei einer Temperatur, die allmählig auf 140 bis 150° gesteigert wird, — geht man gleich auf so hohe Temperatur, dann hat man zu grosse Verluste an Phosphorpentachlorid durch Sublimiren desselben — eine mässige Reaktion statt.

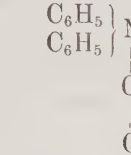
A.

Bei meinen ersten Versuchen wandte ich gleiche Moleküle von Benzoyldiphenylamin und Phosphorpentachlorid an, später nahm ich das doppelte Molekül von Phosphorpentachlorid. Diese Versuche kann ich zusammenfassen, weil sie dieselben Resultate ergaben.

Im Glaskölbchen wurde die innig gemengte Masse, die wie beim vorigen Versuche durch ein Glasrohr vor dem Zutritt von Feuchtigkeit möglichst geschützt war, mehrere Tage lang auf 150° C. erhitzt. Nebenbei sei erwähnt, dass das Glasrohr in den Hals des Kölbchens eingeschliffen war, um eine Verunreinigung der Substanz durch Zerstörung des Stopfens und das lästige Erneuern desselben zu vermeiden. Nach mehrtägigem Erhitzen, wobei eine stetige Entwicklung von Salzsäuregas (in unverkennbar reichlicherer Menge, als bei Versuch II) das Fortschreiten der Reaktion anzeigte, war schon die Einwirkung des Phosphorpentachlorid's — das zum Theil in dem obern Theil des Apparates ansublimirt war — beendet, und es bildete nun die Reaktionsmasse eine dunkle rothbraune Flüssigkeit von der Consistenz wie oben angegeben. Diese wurde nach dem Erkalten mit Chloroform aufgenommen und diese Lösung mit immer neuen Mengen Wasser bis zur neutralen Reaktion desselben durchgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde eingedampft, doch war, wie ich schon früher erwähnte, es nicht möglich, aus derselben Krystalle zu erhalten, obwohl der Versuch im grösseren Massstabe gemacht wurde.

Sodann wurde die Chloroformlösung näher untersucht: Da sich bei längerem Stehen keine Krystalle ausschieden, liess ich das Chloroform verdunsten. Im Rückstande befanden sich reichlich Krystalle, die in viel Schmiere eingebettet waren. Diese Schmiere konnte ich durch Umkrystallisiren aus Chloroform nicht beseitigen, deshalb musste ich mich nach einem anderen Lösungs-

mittel umsehen, durch welches ich die Krystalle rein erhalten könnte. Mit Alkohol diesen Körper zu behandeln, wagte ich zunächst nicht, weil nach meiner Ansicht ein Chlorid entstanden sein musste von der Formel:



das nach Analogie der von Wallach gesuchten Chloride nur wenig beständig sein konnte. Ich wandte daher Aether an, durch welchen die Schmiere auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren entfernt und Nadeln erhalten wurden, die zwischen 150 bis160° C. schmelzen. Hieraus ging hervor, dass kein einheitlicher Körper vorhanden war. Da die Krystalle, nachdem sie durch Wasser von darin löslichen anhaftenden Chlorverbindungen befreit waren, eine schwache Chlorreaktion gaben, musste ich annehmen, dass ich ein Gemisch von unverändertem Benzoyldiphenylamin und einem Chlorid vor mir hatte.

B.

Durch den Versuch A. war also festgestellt, dass zur vollständigen Ueberführung des Benzoyldiphenylamin's in Chlorid mehr Phosphorpentachlorid als 2 Moleküle nöthig sind; desshalb wurden bei den nächsten Versuchen fünf Moleküle Phosphorpentachlorid angewandt. Die Ausführung der Reaktion war dieselbe, wie die vorhin erwähnte, und der Verlauf derselben differirte nur durch eine etwas lebhaftere Entwicklung von Salzsäure. Nach Vollendung der Reaktion war ein rothbraunes Oel entstanden, das in Chloroform aufgenommen und mit Wasser durchgeschüttelt wurde. Auch aus dem unter diesen Umständen erhaltenen wässrigen Auszuge konnten keine Krystalle gewonnen werden.

Die Chloroformlösung gab Krystalle mit viel Schmiere behaftet, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt bei 149° C. einheitlich schmelzen. Phosphor enthält diese Verbindung nicht, denn durch Schmelzen derselben mit Salpeter und Soda und nachheriges Auflösen der Schmelze in verdünnter Salpetersäure wurde eine Lösung erhalten, welche mit molybdänsaurem Ammoniak keine Spur einer Phosphorsäurereaktion ergab. Dahingegen führt der Körper zu einer starken Chlorreaktion, wenn er durch Glühen mit Kalk zerstört wird. Da nur ein Sauerstoffatom im Benzoyldiphenylamin ist, so glaubte ich anfangs annehmen zu dürfen, dass die neue Verbindung durch Substitution dieses Sauerstoffatomes durch 2 Atome Chlor von der Muttersubstanz derivire, und also Dichlorbenzenyl-Diphenylamin sei, entstanden nach der einfachen Gleichung:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\right\} N \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C_6H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\right\} N \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CCl_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C_6H_5 \end{array} + POCl_3.$$

Eine weitergehende Zersetzung dieses Dichlorid's in ein Monochlorid, wie sie bei den monosubstituirten Säureamiden stattfindet, war hier nicht zu vermuthen, weil sämmtliche Wasserstoffatome der Amidgruppe durch aromatische Reste ersetzt und die Wasserstoffatome der letzteren nach bekannten Erfahrungen nicht geneigt sind, zur Abspaltung von Salzsäure mit benachbart stehenden Chloratomen in Reaktion zu treten. Die ununterbrochene Salzsäureentwicklung musste demnach vorderhand einer nebenbei erfolgenden, tiefergehenden Umsetzung zugeschrieben werden.

Zwei Analysen, die ich mit dem neuen Chlorid ausführte, ergaben folgende Zahlen:

Die bei 100° C. getrocknete Substanz wurde mit gepulvertem chromsauren Blei gemischt, mit chromsauren Blei im Sauerstoffstrome bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale verbrannt.

Analyse I.

0,1802 Grm. Substanz gaben
0,4248 „ CO_2 entsprechend 64,32% C.
0,0631 „ H_2O „ 4,00% H.

Analyse II.

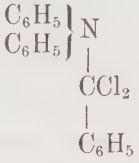
0,1700 Grm. Substanz gaben
0,4310 „ CO_2 entsprechend 69,18% C.
0,0765 „ H_2O „ 5,00% H.

Chlorbestimmung:

0,2052 Grm. Substanz gaben
0,1814 „ AgCl entsprechend 21,61% Cl.

Hierfür wurde die Substanz mit Kalk, der Spuren von Chlor enthielt, geglüht, dieser mit salpetersaurem Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber das Chlor als Chlorsilber gefällt.

Für die Formel



berechnen sich folgende Zahlen:

C_{19} = 228 = 69,54% C.
H_{15} = 15 = 4,60% H.
Cl_2 = 71 = 21,64% Cl.
N = 14 = 4,28% N.

328 = 100,06

Und da die Analyse II. und die Chlorbestimmung mit dieser Berechnung sehr gut stimmende Resultate er-

geben hatten, so hegte ich keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit der oben kurz angegebenen Auffassung des neuen Chlorid's, und auch Herr Prof. Claus nahm keinen Anstand, auf Grund dieser Analysen in einem den Berliner Berichten (Band 14, pag. 2365) eingesandten Aufsatz eine vorläufige Notiz über meine Arbeit in diesem Sinne einzuflechten. — Allein später hat sich bei der genaueren Untersuchung herausgestellt, dass die supponirte Auffassung nicht die richtige ist, sondern dass das neue Chlorid vom Benzoyldiphenylamin durch Vertretung zweier Wasserstoffatome des Diphenylaminrestes durch Chlor derivirt.

Die Schmiere, welche sich bei der Chlorirung gebildet hatte, wurde nicht näher untersucht: Ich kann über dieselbe nur mittheilen, dass sie eine äusserst klebrige und unhandliche Substanz ist, die sich aus den verschiedensten Lösungsmitteln immer wieder als Schmiere ausscheidet.

Da die Reinigung der Krystalle mittelst Aether nur durch vielfach wiederholtes Umkrystallisiren gelingt, also sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, da sich der Körper ferner bei genauerm Kennenlernen als recht beständig herausstellte, und da ausserdem auf eine Phosphorverbindung keine Rücksicht zu nehmen war, so nahm ich bei den spätern Darstellungen, bei welchen das Erhitzen des Reaktionsgemenges immer so lange fortgesetzt wurde, bis beim Erkalten eine klare rothbraune Flüssigkeit erzielt war, die im Kolben befindliche Flüssigkeit sofort mit Alkohol auf. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten dann direct Nadeln, welche ganz unverändert die Eigenschaften der beschriebenen Chlorverbindung zeigen, und durch Zusatz von wenig Wasser zur alkoholischen Lösung erhält man binnen kurzer Zeit schöne Nadeln, die durch Kochen mit Kalilauge kein Chlor abspalten.

Versuch IV.

Zugleich neben den angeführten Versuchen studirte ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin im zugeschmolzenen Rohre; auch hier arbeitete ich mit den verschiedensten Mengenverhältnissen, und bei, zwischen 100 bis 180° liegenden, Temperaturen so, dass von zehn zu zehn Grad aufwärts gestiegen wurde.

Beim Erhitzen mit einem halben bis zum dreifachen Molekül Phosphorpentachlorid erhielt ich meistens ein Gemisch von unverändertem Beozoyldiphenylamin mit andern Substanzen, aus denen sich ganz wie bei den, im offenen Gefäss im Oelbad ausgeführten, Versuchen Krystalle gewinnen liessen, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren allmälig auf 150 bis 160° C. stieg; oder in den Fällen, bei welchen die Temperatur höher gesteigert war, hatten sich tief dunkle Flüssigkeiten gebildet, aus denen ein fester Körper nicht zu erhalten war: Auf diese Weise wurde also kein günstiges Resultat erhalten.

Anders verhielt es sich mit dem Gemisch von Benzoyldiphenylamin mit dem **fünffachen** Moleküle Phosphorpentachlorid, wenn dasselbe sechs bis acht Stunden auf 170 bis 180° C. erhitzt wurde. Aus der festen Masse war eine rothbraune Flüssigkeit entstanden, welche, nachdem sie in Chloroform aufgenommen und mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt war, eine mit Schmiere durchsetzte, krystallinische Masse lieferte, während beim Oeffnen des erkalteten Rohrs nur ein schwacher Gasstrom entwichen war. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren — theils aus Aether, theils aus Alhohol — gereinigten Krystalle sind feine Nadeln und besitzen dieselben Eigenschaften, wie das durch Erhitzen im Oelbade erhaltene Dichlorid. Wenngleich die Darstellung des Chlorid's auf diese Weise schneller von Statten geht, so bildet sich doch dabei soviel verharzte Schmiere, welche die Reinigung

des Dichlorid's so sehr erschwert, dass man bei der Darstellung des Körper's durch Erhitzen im offenen Gefäss im Oelbade doch schliesslich schneller zu reiner Substanz gelangt. Ich habe desshalb diese Versuche nicht weiter verfolgt, sondern mich mit der Darstellungsmethode, wie sie unter B. beschrieben ist, begnügt. —

Versuch V.

Um unter allen möglichen Bedingungen gearbeitet zu haben, blieb endlich noch übrig die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin unter Anwendung eines Lösungsmittels kennen zu lernen.[1]) Ich wählte, in ähnlicher Richtung ausgeführten früheren Versuchen folgend, als Lösungsmittel Chloroform.

Gleiche Molekule von Phosphorpentachlorid und Benzoyldiphenylamin wurden mit einer reichlichen Menge von wasserfreiem Chloroform in einem Kolben zusammengebracht, auf dem sich ein aufrechtstehender Kühler befand. In der Kälte findet auch hier keine Einwirkung statt, erst beim Erhitzen schien eine Reaktion einzutreten, indem unter Gelöstwerden des Phosphorpentachlorid's geringe Mengen von salzsaurem Gas auftraten. War die Menge des Chloroform's eine nicht zu grosse, dann schieden sich unmittelbar nach dem Auflösen schöne, gelbe Krystalle aus, die an der Luft mit Begierde Wasser anziehen und sich unter Salzsäureabspaltung zersetzen.

War eine **grössere** Menge Chloroform zur Auflösung des Benzoyldiphenylamin's verwandt, dann schieden sich diese Krystalle erst nach dem Einengen resp. Erkalten der Lösung aus; Durch Umkrystallisiren aus Chloroform werden sie nicht geändert, vorausgesetzt dass das Chloroform **absolut** wasserfrei, und jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen ist.

[1]) Berl. Berichte 14, 2369.

Mit dem fünffachen Molekül Phosphorpentachlorid erzielte ich mit Ausnahme eines einzigen Versuchs, der später beschrieben wird, dieselben Resultate.

Anfangs glaubte ich diesen Körper für ein, durch Salzsäure-Addition entstandenes, Produkt ansprechen zu dürfen, zumal die Salzsäureentwicklung eine so unbedeutende war, dass man sie nur als einen verschwindend kleinen Theil der gebildeten Salzsäure, vorausgesetzt, dass sie ihre Entstehung dem normalen Verlauf der Reaktion verdankte, auffassen konnte. — Obwohl nun freilich diese Auffassung andererseits dadurch unwahrscheinlich wurde, dass die Reaktion nicht sogleich sondern erst beim Erhitzen eingetreten war, so leitete ich doch, um die Frage definitiv zu erledigen, zwei Stunden lang trockenes Salzsäuregas in die kochende Lösung von Benzoyldiphenylamin in Chloroform, da ich voraussetzte, dass, wenn die oben ausgesprochene Ansicht berechtigt wäre, die salzsaure Verbindung sich bei diesem Versuche bilden müsste. Das Benzoyldiphenylamin war aber vollkommen unverändert geblieben, mithin musste der gelbe Körper anders zusammengesetzt sein.

Da die in gelben Krystallnadeln erhaltene Verbindung beim Zusammenkommen mit Feuchtigkeit sofort zersetzt wird, beim Einwerfen in Wasser unter Zischen reagirt, und sich dabei unverändertes Benzoyldiphenylamin abscheidet, so wurde zunächst die bei der Zersetzung erhaltene wässrige Lösung näher untersucht. Es wurde sowohl Chlor wie Phosphor nachgewiesen, so dass mit Gewissheit anzunehmen ist, dass ein Phosphorpentachloridadditionsprodukt vorliegt; denn wäre der Körper ein Substitutionsprodukt gewesen, dann hätte nach der Behandlung mit Wasser nicht unverändertes Benzoyldiphenylamin restiren können.

Mehrere Chlor- und Phosphorbestimmungen sowie Elementaranalysen verschafften leider keine sichere Klar-

heit, die um so schwieriger zu erlangen ist, weil der Körper sich durch äusserst leichte Zersetzbarkeit auszeichnet. Nach allen meinen Befunden kann es jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass Phosphorpentachlorid und Benzoyldipheuylamin sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden, und dass ich in den meisten Fällen ein **Gemisch** von Additionsprodukten des Benzoyldiphenylamin's mit einem bis fünf Molekülen Phosphorpentachlorid unter Händen hatte. Zwei von den Chlor- und Phosphorbestimmungen — siehe unten 6 und 7 — geben annähernde Resultate für ein Additionsprodukt von einem Molekül des Amid's mit fünf Molekülen Phosphorpentachlorid. Die Annahme, dass dieser Körper einen grösseren Gehalt an Phosphorpentachlorid besitzt, wird dadurch unterstützt, dass der organische Rückstand bei letzterem Produkte nur sehr minimal ist. Man könnte sich die Zusammensetzung vielleich so erklären, dass ein Molekül Phosphorpentachlorid wirklich additionel an das Benzoyldiphenylamin angelagert ist, während die vier übrigen wie Krystallwasser fungiren.

Elementaranalysen.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz (verschiedener Darstellungen) wurde, mit gepulvertem chromsaurem Blei gemischt, im Sauerstoffstrom mit gekörntem chromsaurem Blei verbrannt bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale.

Analyse I.

0,5682 Grm. Substanz gaben
0,8610 „ CO_2 entsprechend 41,32% C.

Analyse II.

0,2667 Grm. Substanz gaben
0,5293 „ CO_2 entsprechend 54,11% C.
0,1109 „ H_2O „ 4,61% H.

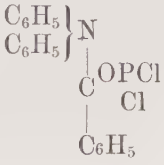
Analyse III.

0,2650 Grm. Substanz gaben
0,4953 „ CO_2 entsprechend 50,93% C.
0,1089 „ H_2O „ 4,56% H.

Chlor- und Phosphorbestimmung.

	Cl	P
1)	44,42%	5,40%
2)	44,05 „	4,43 „
3)	45,00 „	5,31 „
4)	52,21 „	4,47 „
5)	44,02 „	5,57 „
6)	58,80 „	10,49 „
7)	70,40 „	12,77 „

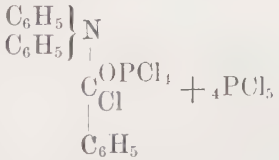
Für die Formel:



berechnet sich

C_{19}	= 228	= 47,35%	C.
H_{15}	= 15	= 3,12 „	H.
N	= 14	= 2,30 „	N.
O	= 16	= 3,32 „	O.
P	= 31	= 6,43 „	P.
Cl_5	= 177,5	= 36,86 „	Cl.
	481,5	= 99,98	

Für die Formel



berechnen sich:	Gefunden: (6 und 7):
Cl = 72,19%	58,80 — 70,40%
P = 12,75%	10,49 — 12,77%.

Alle Versuche, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform aus den verschiedenen Präparaten eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten, waren erfolglos. —

Einwirkung von Ammoniak auf das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstandene Dichlorid.

Um das Chlorid, das sich auf so schwierige Weise gebildet hatte, näher kennen zu lernen, wurde dasselbe mit Ammoniak behandelt. Nach den allgemein geltenden Regeln war zu erwarten, dass die Chloratome, welche für das Sauerstoffatom in den Benzoylrest eingetreten sind, bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniak als Chlorammonium abgespalten werden und an Stelle derselben zwei Ammidgruppen (resp. eine Imidgruppe) treten würden nach folgenden Schemata:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\Big\} N - CCl_2 - C_6H_5 + (NH_3)_4 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\Big\} N - C(NH_2)_2 - C_6H_5 + {}_2NH_4Cl.$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\Big\} N - CCl_2 - C_6H_5 + (NH_3)_3 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\Big\} N - C - NH - C_6H_5 + {}_2NH_4Cl.$$

Bei meinen ersten Versuchen wandte ich wässriges Ammoniak an und zwar im zugeschmolzenen Rohr bei den verschiedensten Temperaturen. Als der Körper aber bei 100° C., 150° C., ja bei 230° C. noch nicht verändert wurde, gab ich die Versuche mit wässrigem Ammoniak

auf, weil ich durch alkoholisches Amoniak leichter zum Ziele zu kommen hoffte.

Gar bald überzeugte ich mich jedoch, dass auch dieses bei den oben angegebenen Temperaturen keine Veränderung des Chlorid's herbeizuführen vermag; es ist erst nach fünfstündigem Erhitzen auf eine Temperatur von 340° C. die Widerstandsfähigkeit der Körper's gebrochen, aber es war nicht der gewünschte Erfolg erzielt, sondern eine tiefergehende Zersetzung war herbeigeführt. Die Flüssigkeit im Rohr war während der Operation rothbraun geworden, und daraus erhielt ich weisse Krystalle, die nach mehrmaligen Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von 80° C. (unc.) constant zeigten und sich als chlorhaltig ergaben.

Eine Elementaranalyse, die mit gepulvertem und gekörntem chromsaurem Blei im Sauerstoffstrome bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt wurde, führte zu folgenden Zahlen.

0,4056 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben:

0,9046 Grm. CO_2 entsprechend 60,82% C.
0,0995 „ H_2O „ 2,74 „ H.
(Wasserverlust constatirt).

Da derselbe Körper sich bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei bedeutend niedrigerer Temperatur bildet, und letztere Darstellungsweise daher weit bequemer ist — die hohe Temperatur beim Arbeiten mit Ammoniak hatte die unangenehme Folge, dass die Röhren häufig explodirten —, so wurde das Untersuchungsmaterial mit alkoholischer Kalilauge dargestellt.

Einwirkung von alkholischer Kalilauge auf das Dichlorid.

Alkoholische Kalilauge wurde mit dem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstandenen Dichlorid im zugeschmolzenen Rohr, weil nach früheren Versuchen durch längeres Kochen mit Kalilauge kein Chlor abgespalten werden konnte, bei einer Temperatur von 150 bis 160° C. fünf Stunden lang erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft und mit heissem Wasser digerirt. Nachdem dieser wässrige Auszug mit Salzsäure angesäuert war, wurde er mit Aether durchgeschüttelt, der darauf vom Wasser getrennt wurde. Nach dem Verdunsten des Aether's blieben weisse Krystalle zurück, die sich als Benzoësäure zu erkennen gaben.

Bevor die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert war, wurde dieselbe auf Chlor untersucht, denn, wenn in dem Chlorid das Sauerstoffatom des Benzoyldiphenylamin's durch zwei Chlor ersetzt war, dann musste bei der Bildung von Benzoësäure das Chlor in Form von Chlorkalium ausgetreten sein und sich als solches in der wässrigen Lösung befinden. Chlor war jedoch in der wässrigen Lösung nicht nachzuweisen. Damit wurde es denn auch erklärlich, warum sich das Chlor beim Kochen mit Kalilauge in den früheren Versuchen nicht abgespalten hatte. Durch wiederholte Versuche wurde festgestellt, dass die Einwirkung der Kalilauge beim Kochen sowohl, wie beim Erhitzen im Rohr dieselbe ist und es ist selbstverständlich, dass nach

dieser Erfahrung die Zersetzung des Dichlorid's vermittelst Kochen mit alkoholischer Kalilauge ausgeführt wurde.

Nach diesem Ergebniss wurde nun der, beim Behandeln der eingedampften Reaktionsmasse mit heissem Wasser unlöslich bleibende, Rückstand einer näheren Untersuchung unterzogen. Da sich nebenbei kieselsaure Verbindungen gebildet hatten, wurde der Rückstand mehrere Male mit Aether ausgezogen und die aus der ätherischen Lösung erhaltene Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt gereinigt. Dieselbe bildet schöne, farblose Nadeln, die bei 80° C. (uncorr.) schmelzen und Chlor enthalten.

Es lag auf der Hand, dass nach Abspaltung von Benzoësäure der Rest der Verbindung Diphenylamin, oder vielmehr, da ja ein Chlorgehalt nachgewiesen war, ein gechlortes Derivat desselben sein musste. Diese Ansicht erwies sich als vollständig begründet, wie die Analysen beweisen, die mit der Analyse des durch Ammoniak erhaltenen Körper's vollkommen übereinstimmen und Zahlen für ein Dichlordiphenylamin ergeben haben.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde, mit gepulvertem chromsaurem Blei gemischt, im Sauerstoffstrome mit gekörntem chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale verbrannt.

0,2035 Grm. Substanz gaben

0,4550 „ CO_2 entsprechend 60,98% C.
0,0891 „ H_2O „ 4,42 „ H.

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Kalk ausgeführt:

0,2987 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben

0,3588 Grm. AgCl entsprechend 29,69% Cl.

Eine volumetrische Stickstoffbestimmung lieferte aus 0,3760 Grm. Substanz ein Volum von 20,6$^{Ccm.}$ Stick-

stoff, welches auf 0° C. und 760^{mm}. Druck reducirt, 0,02329 Grm. = 6,19% N entspricht.

Für die Formel

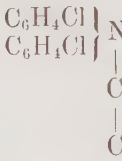
$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N$$

	Berechnet:			Gefunden:
C_{12}	= 144	=	60,50%	60,98% u. 60,82%.
H_9	= 9	=	3,78 „	4,42 „
Cl_2	= 71	=	29,83 „	29,69 „
N	= 14	=	5,88 „	6,19 „.

Die Zahlen stimmen so gut, dass ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Zusammensetzung wohl nicht aufkommen kann. Natürlich muss dann auch das, direct aus Benzoyldiphenylamin unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstandene, Produkt analog constituirt aufgefasst werden, das heisst dadurch vom Benzoyldiphenylamin derivirend, dass nicht das Benzoylsauerstoffatom durch Chlor ersetzt ist, sondern dass eine einfache Substitution von Wasserstoff des Diphenylaminrestes durch Chlor erfolgt ist. Diese Wirkungsweise des Phosphorpentachlorid's bei Temperaturen, die seinen Siedepunkt (150° C.) erreichen oder übersteigen, kann nicht mehr als ungewöhnlich angesehen werden und findet seine Erklärung einfach in der Thatsache, dass ja bei diesen Temperaturen der grösste Theil des sublimirenden Pentachlorid's dissocirt und als ein Gemenge von Trichlorid und freiem Chlor vorhanden ist.

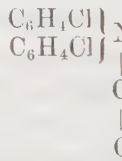
Im vorliegenden Fall konnte die Correctheit der oben abgeleiteten Auffassung leicht dadurch nachgewiesen werden, dass auch durch Einwirkung von freiem Chlor auf Benzoyldiphenylamin dasselbe Dichlorid (Smp. 149° C.) erhalten, und aus diesem durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge dasselbe Dichlordiphenylamin (Smp.

30° C.) dargestellt werden konnte. Für die eine der im Obigen angeführten Analysen, welche der Formel der Dichlorbenzenylverbindung entspricht, wurde die Erklärung schon dort gegeben; die weiteren Analysen, die ausgeführt wurden, stimmen direct auf die Formel:



Einwirkung von Chlor auf in Chloroform gelöstes Benzoyldiphenylamin.

Ob sich das Dichlorid von der Formel:



durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid gebildet hatte, konnte leicht dadurch bewiesen werden, dass man dieses Dichlorbenzoyldiphenylamin auf die gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Chlor auf Benzoyldiphenylamin darzustellen suchte: Gab diese Verbindung dieselben Zersetzungsprodukte beim Behandeln mit Kalilauge, dann konnte kein Zweifel mehr obwalten, dass in beiden Fällen derselbe Körper entstanden war.

In Chloroform gelöstes Benzoyldiphenylamin wurde auf dem Wasserbade im Kolben unter aufrecht stehendem Kühler mässig erwärmt und ein regelmässiger

Chlorstrom eingeleitet. Während der Einwirkung färbte sich die anfangs farblose Flüssigkeit gelbroth. Nach zweistündigem Einleiten und Erhitzen wurde der Versuch unterbrochen, das Chloroform verdampft und die zurückbleibende gelbrothe Schmiere in Alkohol aufgenommen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden farblose Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt bei 153° bis 154° C. (uncorr.) hatten. In der Mutterlauge befand sich auch hier eine Schmiere, die aus den verschiedensten Lösungsmitteln immer wieder als Schmiere ausfiel und nicht weiter untersucht wurde.

Zwei Analysen dieser nadelförmigen Krystalle gaben folgende Resultate:

I.

0,3175 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben:

0,7730 Grm. CO_2 entsprechend 66,39% C.
0,1110 „ H_2O „ 3,88 „ H.

II.

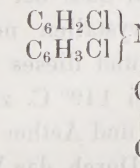
0,1612 Grm. Substanz gaben:
0,3913 „ CO_2 entsprechend 66,19% C.
0,0575 „ H_2O „ 3,97 „ H.

Beide Analysen wurden auf die gleiche Weise ausgeführt, wie die früheren. Die Chlorbestimmung wurde nach Carius im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt.

0,2098 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben:

0,1760 Grm. AgCl entsprechend 20,73% Cl.

Für die Formel:



	berechnen sich:		Gefunden:
C_{19}	= 228 =	66,66%	66,39 u. 66,13%
H_{13}	= 13 =	3,80 „	3,88 u. 3,97 „
Cl_2	= 71 =	20,76 „	20,63 —
N	= 14 =	4,09 „	—
O	= 16 =	4,68 „	—
	342 =	99,99%	

Dieses durch Einwirkung von Chlor erhaltene Produkt wurde nun einige Zeit mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge unter aufrechtstehendem Kühler im Kolben erhitzt, die alkoholische Lösung wie beim früheren Versuche vollständig zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit heissem Wasser digerirt. Nach dem Ansäueren des Wassers mit Salzsäure wurde dasselbe mit Aether durchgeschüttelt und der Aether verdunsten lassen. Die zurückbleibenden weissen Krystalle bestanden aus Benzoësäure.

Der feste, in heissem Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und mehrere Male umkrystallisirt, bis die nadelförmigen Krystalle den constanten Schmelzpunkt bei 80° C. (uncorr.) zeigten. Hier sowohl wie in der wässrigen Lösung waren dieselben Zersetzungsprodukte vorhanden, wie bei dem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltenen Körper, also ein genügender Beweis geliefert, dass in beiden Fällen dieselbe Verbindung entstanden war.

Der einzige Unterschied bei den beiden Verbindungen bestand in der Differenz des Schmelzpunktes, die dadurch zu erklären ist, dass bei den mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Krystallen noch unverändertes Benzoyldiphenylamin war, und dieses Gemisch den einheitlichen Schmelzpunkt bei 149° C. zeigte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether war der Schmelzpunkt nicht zu verändern. Durch das Vorhandensein von

etwas unverändertem Benzoyldiphenylamin wird auch der zu hohe Kohlenstoffgehalt bei einer der früheren Analysen ebenfalls erklärt.

Haben meine Untersuchungen demnach nicht zu dem Ziele, welches denselben ursprünglich gesetzt war — Darstellung des Dichlorbenzenyldiphenylamin — geführt, so haben sie doch eine nicht minder interessante Thatsache ergeben, **dass nämlich eine, das Benzoylsauerstoffatom durch Chlor ersetzende, Einwirkung des Phosphorpentachlorid's auf Benzoyldiphenylamin nicht zu ermöglichen ist; eine Thatsache, welche für die ganze Auffassung der Phosphorpentachloridreaktion auf Säureamide einen neuen Gesichtspunkt eröffnen dürfte.**

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, der freundlichen Unterweisungen meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. Claus, in dankbarer Weise zu gedenken und demselben, wie auch Herrn Professor Dr. Willgerodt meinen tiefgefühlten Dank für die mir stets gewährte freundliche Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.

Freiburg i. Baden, 1. März 1882.